

非水溶剂溶胶-凝胶法制备的纳米卤氧化镧在 甲烷氧化偶联反应中的应用

侯玉慧, 常 刚, 翁维正, 夏文生^a, 万惠霖^b

厦门大学化学化工学院, 固体表面物理化学国家重点实验室, 醇醚酯清洁化工国家工程实验室, 福建厦门 361005

摘要: 采用非水溶剂溶胶-凝胶法制备了具有四方晶体相结构的纳米 LaOX (X = Cl, Br). X 射线粉末衍射和扫描电子显微镜结果表明, 纳米 LaOX 样品的形貌规整、粒径均匀 (平均粒径约为 47 nm). 在甲烷氧化偶联 (OCM) 反应中, 纳米 LaOX 显示出比常规尺度 LaOX 更高的催化活性和 C₂ 选择性, 且纳米 LaOX 具有良好的稳定性. 此外, 常规尺度下, LaOBr 催化剂活性和 C₂ 选择性高于 LaOCl; 纳米尺度下, 两催化剂活性相差不大, 但 LaOBr 上 C₂ 选择性明显更高.

关键词: 纳米; 卤氧化镧; 甲烷氧化偶联; 溶胶-凝胶; 非水溶剂; 低温活化

中图分类号: O643

文献标识码: A

收稿日期: 2011-05-26. 接受日期: 2011-07-18.

^a联系人. Tel: (0592)3658107; E-mail: wsxia@xmu.edu.cn

^b联系人. Tel: (0592)2185192; Fax: (0592)2183047; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

基金来源: 国家重点基础研究发展计划 (973 计划, 2010CB732303); 国家自然科学基金 (21033006, 20923004, 20373054).

Nano-lanthanum Oxyhalide Prepared by Nonaqueous Sol-Gel for Oxidative Coupling of Methane

HOU Yuhui, CHANG Gang, WENG Weizheng, XIA Wensheng^a, WAN Huilin^b

State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract: LaOX (X = Cl, Br) nanoparticles with tetragonal crystal structure were successfully prepared via sol-gel approach with non-aqueous solvents. Characterizations by X-ray powder diffraction and scanning electronic microscopy show that the LaOX nanoparticles are regularly in shape and highly uniform in size with an average diameter of about 47 nm. For oxidative coupling of methane (OCM), the nanosize LaOX catalysts have higher methane conversion and C₂ selectivity than the LaOX catalysts with conventional size and show good stability in activity and selectivity during the catalyst life test at 650 °C. At conventional size, the methane conversion and C₂ selectivity for OCM over the LaOBr catalyst are higher than that over the LaOCl catalyst, and at nanosize, there is not so much difference in methane conversion between LaOBr and LaOCl. However, the C₂ selectivity for OCM reaction over LaOBr is significantly higher than that over LaOCl, especially at low temperature.

Key words: nanometer; lanthanum oxyhalide; oxidative coupling of methane; sol-gel; non-aqueous solvent; low temperature activation

Received 26 May 2011. Accepted 18 July 2011.

^aCorresponding author. Tel: +86-592-3658107; E-mail: wsxia@xmu.edu.cn

^bCorresponding author. Tel: +86-592-2185192; Fax: +86-592-2183047; E-mail: hlwan@xmu.edu.cn

This work was supported by the National Basic Research Program of China (973 Program, 2010CB732303) and the National Natural Science Foundation of China (21033006, 20923004, 20373054).

甲烷氧化偶联 (OCM) 制 C₂ 烃类是实现天然气直接转化的有效途径之一, 且随着油基能源市场的

波动而渐受关注^[1~16]. 由于甲烷的稳定性高, 常需较高的活化温度, 因此开发高效低温 OCM 反应催化剂

具有重要意义。

卤素的引入对于烷烃选择氧化反应具有较好的促进作用^[17~22]。Moffat 小组^[19,20]研究 La_2O_3 , Pr_6O_{11} 及 Sm_2O_3 催化 OCM 制 C_2 烃类时,发现在反应体系中添加少量 CCl_4 可提高催化剂活性; Br 的引入也促进了 OCM 反应的进行。一般来说,简单添加的卤素利用率较低、易流失、对设备腐蚀严重,而卤氧化物中的卤素则相对稳定,可较好地克服上述缺点。稀土基催化剂因具有特有的储/放氧特性而在 OCM 中广受关注^[6~16,19~25],但有关其尺度效应的报道相对较少。本文试图利用纳米催化剂的颗粒尺度小,表面缺陷位多,活化能力强;比表面积大,利于活性中心分散等特点^[1,3,4,14,23,26~28],制备纳米 LaOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 样品,并考察其在 OCM 反应中的催化性能。

目前,纳米催化剂的制备方法通常有固相法、沉淀法、水热法及溶胶-凝胶法等。其中溶胶-凝胶法制备的纳米催化剂具有比表面积大、均匀性好、反应条件温和等特点。该法有水溶剂和非水溶剂两种路线:前者作为前驱盐的金属有机盐的水解速率较快、较难控制;而后者反应速率较为缓和,较易控制^[29~31]。因此,本文采用非水溶剂路线溶胶-凝胶法制备纳米 LaOX 催化剂。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

常规尺度 LaOX-c 样品由相应的 $\text{LaX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{LaCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, AR, 国药试剂有限公司; $\text{LaBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, AR, Sigma-Aldrich 公司) 与 La_2O_3 (AR, 国药试剂有限公司) 以 1:1 (摩尔比) 混合,在 800°C 焙烧 6 h 得到。

纳米尺度 LaOX-n 样品制备如下:将一定量的 $\text{LaX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4X 进行程序升温脱水处理,所得固体粉末与苯甲醇以 1/60 (摩尔比) 混合,在 180°C 回流反应 12 h,离心分离,乙醇洗涤,于 100°C 烘干, 800°C 焙烧 6 h,即得 LaOX-n 样品。

1.2 催化剂的表征

采用 PANalytical 公司 X'Pert Pro 型转靶 X 射线衍射 (XRD) 仪测定催化剂的体相组成和结构。Cu K_α 射线 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), X'Celerator 超能阵列探测器,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。

采用德国 S4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测催化剂形貌,发射电压 10 kV。

样品的比表面积在 Micromeritics Tristar 3020 型物理吸附仪上测定。先在 300°C 对样品抽真空处理 3 h,以 N_2 为吸附质,液氮温度下进行实验,从而测得催化剂的比表面积。

1.3 催化剂的评价

催化剂的评价在内径为 5 mm 的石英管固定床反应器中进行,热电偶顶端置于反应管外壁催化剂床层中部,采用厦门宇电公司的程序控温仪控制和检测反应温度。原料气和产物组成采用上海海欣公司 GC-950 型气相色谱分析。其中 O_2 , CO 用 5A 分子筛色谱柱分离; CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 用 GDX-502 色谱柱分离。评价条件:催化剂用量 400 mg,原料气组成 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$,流量 50 ml/min。

数据处理方法:采用归一化法计算原料气和产物组成。即,将 5A 与 502 分子筛色谱柱关联,计算得到反应物及产物的峰面积,利用峰面积与摩尔校正因子的比值计算出各组分的相对摩尔含量,进而计算各物质的摩尔分数,及反应转化率和选择性。

采用 He 稀释的原料反应气 (CH_4/O_2 比不变) 反应以检验碳平衡,发现碳平衡率在 95% 以上,而甲烷转化率与归一化法计算值非常接近。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物相

图 1 为各 LaOX 催化剂的 XRD 谱,其中 LaOX 样品的 XRD 谱对应于常规尺度单晶样品标准谱。可以看出,各 LaOX 样品皆为纯 LaOX 晶相 (JCPDS

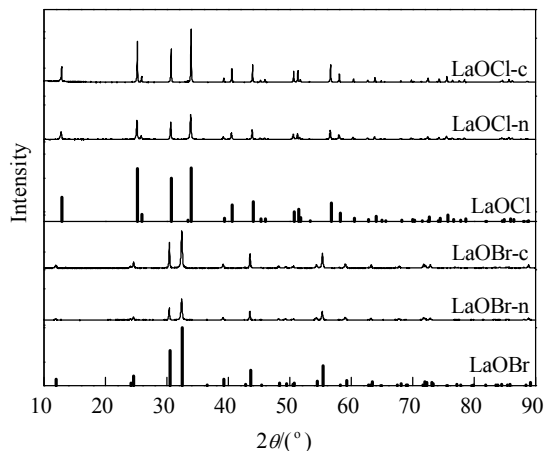


图 1 各 LaOX 样品的 XRD 谱。

Fig. 1. XRD patterns of LaOX samples. n—nanosize; c—conventional size.

73-2063, JCPDS 73-2064), 且具有相同的四方晶系结构和晶胞参数 (LaOCl: $a = 0.41202$ nm; $b = 0.41202$ nm; $c = 0.68817$ nm; LaOBr: $a = 0.41580$ nm; $b = 0.41580$ nm; $c = 0.73920$ nm). 相对于 LaOX-c 样品, LaOX-n 样品的 XRD 衍射峰呈现一定程度的宽化, 且强度有所降低. 这应当是由于该样品颗粒小, 比表面积大, 表面原子的配位不饱和程度较大, 表面层结构缺陷比较严重, 从而导致衍射减弱和宽化.

由席勒公式算得 LaOCl-n 和 LaOBr-n 的粒径均约为 47 nm (见表 1).

表 1 LaOX 样品的比表面积和粒径

Table 1 BET specific surface area (A_{BET}) and size (D_{SEM} , D_{XRD} in SEM and XRD) of LaOX samples

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	D_{XRD}/nm	D_{SEM}/nm
LaOCl-c	3	—	~1500
LaOCl-n	19	47	50
LaOBr-c	9	—	~2000
LaOBr-n	22	47	50

^aMinimum size in one dimension.

2.2 催化剂表面的形貌与结构

图 2 为各 LaOX 催化剂的 SEM 照片. 可以看出, LaOCl-n 的粒径 (约 50 nm) 明显小于 LaOCl-c, 且粒径分布均匀、形貌规整, 为短棒状粒子; 同样,

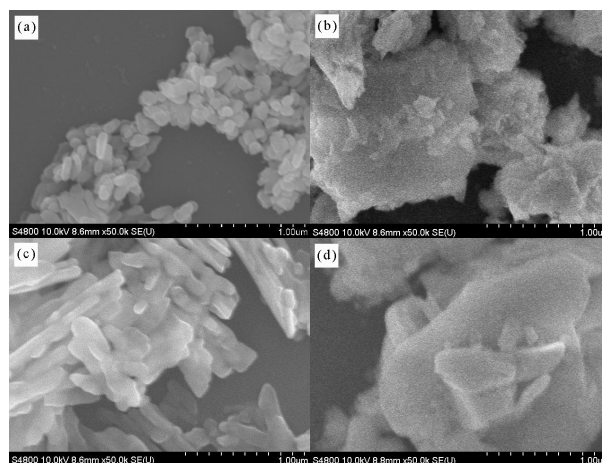


图 2 各 LaOX 样品的 SEM 照片

Fig. 2. SEM images of LaOX samples. (a) LaOCl-n; (b) LaOCl-c; (c) LaOBr-n; (d) LaOBr-c.

LaOBr-n 也为棒状结构粒子, 其粒径 (约 50 nm) 明显小于 LaOBr-c 样品. 这与 XRD 结果基本一致. 由表 1 可见, LaOCl-n, LaOBr-n 的比表面积分别为 19 和 22 m^2/g , 而 LaOCl-c 和 LaOBr-c 的分别为 3 和 9 m^2/g . 即纳米催化剂的比表面积高于对应的常规催化剂.

2.3 LaOX 催化剂活化甲烷的能力

表 2 为不同温度下各 LaOX 催化剂上 OCM 反应结果. 空管 (无催化剂) 时, OCM 反应须在 750 $^{\circ}\text{C}$ 以

表 2 不同温度下 LaOX 样品上 OCM 反应结果.

Table 2 Performance of the oxidative coupling of methane (OCM) over the LaOX (X = Cl, Br) at selected temperatures

Catalyst	$t/^{\circ}\text{C}$	CH_4 conversion (%)	Selectivity (%)					C_2 Yield (%)	CO/CO_2	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$
			CO_2	CO	C_2H_4	C_2H_6	C_2			
LaOCl-c	550	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	600	1.6	75.2	24.8	—	—	—	—	0.33	—
	700	24.7	50.6	23.0	13.9	12.5	26.4	6.5	0.46	1.11
	800	29.1	39.1	19.5	27.9	13.5	41.4	12.0	0.50	2.07
LaOCl-n	550	3.21	48.2	51.8	—	—	—	—	1.07	—
	600	31.7	31.2	22.9	27.8	18.1	46.0	14.6	0.73	1.53
	700	32.8	35.4	19.5	24.9	20.1	45.0	14.8	0.55	1.24
	800	32.5	37.5	16.3	28.3	17.9	46.2	15.0	0.44	1.58
LaOBr-c	550	10.1	68.2	31.8	—	—	—	—	0.47	—
	600	27.3	42.3	22.7	18.2	16.8	35.0	9.5	0.54	1.08
	700	30.4	44.6	14.8	22.8	17.8	40.6	12.3	0.33	1.28
	800	32.5	42.6	17.2	24.0	16.2	40.1	13.5	0.40	1.48
LaOBr-n	500	2.2	66.6	33.4	—	—	—	—	0.50	—
	550	30.7	29.2	17.1	29.8	23.9	53.7	16.5	0.59	1.25
	600	32.5	30.5	16.3	29.0	24.3	53.3	17.3	0.53	1.19
	700	32.2	27.5	17.7	32.4	22.4	54.8	17.0	0.64	1.45
	800	32.7	33.6	13.5	33.8	19.2	53.0	16.3	0.40	1.76
Blank	750	3.6	23.7	32.1	12.0	32.2	44.2	1.6	1.35	0.37
	800	7.1	14.9	35.4	21.8	28.0	49.7	3.5	2.38	0.78

Reaction conditions: $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 3$, $q_V = 50$ ml/min, $m(\text{cat}) = 400$ mg.

上才能发生,且甲烷转化率及 C_2 收率均很低,说明气相反应的贡献很小,特别是在较低温区没有贡献。

由表可见,LaOCl-n和LaOBr-n上OCM反应的起燃温度分别为550和500 $^{\circ}\text{C}$,低于相应的常规催化剂,显示出良好的低温活化甲烷能力。600 $^{\circ}\text{C}$ 时LaOCl-c催化剂上甲烷转化率和 C_2 选择性分别为1.6%和0%,而LaOCl-n催化剂上的分别为31.7%和46.0%;LaOBr-c催化剂上的分别为27.3%和35.0%,而LaOBr-n催化剂上的分别为32.5%和53.3%。还可以看出,在 C_2 选择性提高的同时,甲烷深度氧化产物 CO_x 的选择性明显降低。

由此可见,LaOX-n催化剂上甲烷低温活化能力和 C_2 选择性明显提高,而且可抑制甲烷的深度氧化。

2.4 纳米催化剂与常规催化剂上OCM反应性能的比较

研究表明,在800 $^{\circ}\text{C}$,原料气组成 $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=2.6:1:12$,流量 $q_V=50\text{ ml/min}$ 条件下,常规LaOCl样品上甲烷转化率、 C_2 选择性和 C_2 收率分别为36.9%,29.2%和10%,而常规LaOBr催化剂上的分别为42.7%,32.2%和13.7%,即LaOBr催化性能更高^[21,22]。表2给出了在800 $^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{O}_2=3$,流量50 ml/min条件下常规LaOX样品上甲烷氧化偶联反应结果。可以看出,LaOCl-c上的甲烷转化率、 C_2 选择性和 C_2 收率依次为29.1%,41.4%和12.0%,而LaOBr-c上分别为32.5%,40.1%和13.5%。与文献值略有差别,这主要是由于反应物混合气配比不同所致。本文所选择的烷/氧比($\text{CH}_4/\text{O}_2=3$)直接取自本课题组前期工作^[24]。

图3为各LaOX催化剂上OCM反应中甲烷转化率和 C_2 选择性随温度的变化曲线。可以看出,600 $^{\circ}\text{C}$ 时LaOCl-n上OCM反应开始发生,甲烷转化率和 C_2 选择性分别为31.7%和46.0%,而LaOCl-c上甲烷转化率较低且无 C_2 生成。LaOBr-n上于550 $^{\circ}\text{C}$ 时OCM反应开始发生,甲烷转化率和 C_2 选择性分别为30.7%和53.7%,而LaOBr-c没有催化活性。温度升高后,LaOX-n上甲烷转化率基本保持在~30%, C_2 选择性维持在~50%,约650 $^{\circ}\text{C}$ 时LaOCl-n和LaOBr-n上 C_2 收率几乎达到最高,分别为~15%和~17%;明显高于相同反应条件下采用沉淀法制备的纳米 La_2O_3 上的反应结果(~13%)^[23]。这表明卤素对OCM反应具有一定的促进作用。继续升高反应温度,LaOX-n上OCM反应 C_2 选择性和 C_2 收率开始下降,而

LaOX-c上则继续升高,850 $^{\circ}\text{C}$ 时LaOX-c和LaOX-n上OCM反应 C_2 选择性和 C_2 收率差别减小。这是由于纳米催化剂具有较大的比表面积,较小的粒径及集中的粒径分布,从而具有较好的低温活性和选择性。一般认为,低温下OCM反应主要遵循Redox反应机理^[32],活化甲烷的主要驱动力则源于晶格氧或表面氧物种;而纳米催化剂的尺度小、比表面积大,表面缺陷位多,配位不饱和程度较为严重,低配位活性中心(晶格氧或表面氧物种)有利于甲烷分子的吸附成键并活化^[1,23,26,28]。同时,纳米催化剂的活性中心因其具有较大的比表面积和均匀的粒径而得到较好的分散,从而使烷烃氧化反应的选择性提高^[33]。然而在高温条件下,由于纳米粒子常发生团聚,比表面积降低^[1],且气相反应贡献增加,从而使得纳米催化剂与常规催化剂性能的差别不大。

综上可见,相对常规催化剂,纳米LaOX催化剂上具有更高的低温OCM反应性能。

2.5 LaOCl和LaOBr上OCM反应性能的比较

如图3所示,常规催化剂LaOBr上甲烷转化率、

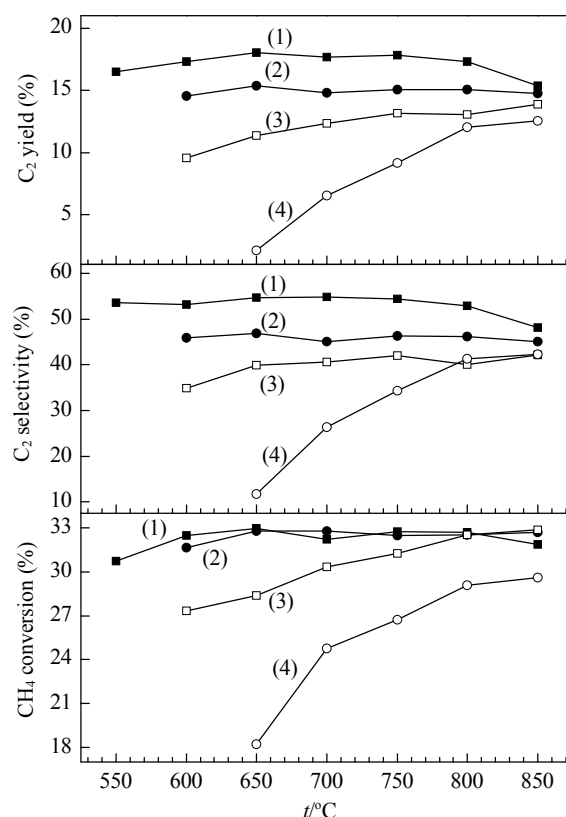


图3 各LaOX样品上甲烷氧化偶联反应性能

Fig. 3. Performance of OCM reaction over the LaOX samples. (1) LaOBr-n; (2) LaOCl-n; (3) LaOBr-c; (4) LaOCl-c.

C_2 选择性和 C_2 收率均较LaOCl上高,与文献[21,22]结果一致.我们认为,由于Br的半径大于Cl,故LaOBr的晶胞参数较LaOCl大,LaOBr晶胞结构中的La-O、La-Br和O-Br键长均较LaOCl中相应的要大(见图4),即LaOBr中La-O相对较弱;按照键价原则,晶格氧与甲烷间的成键则将有所加强,因而LaOBr中晶格氧相对较易活化甲烷C-H,因而LaOBr上甲烷转化率高于LaOCl.另一方面,Br的半径大于Cl,故LaOX中Br对活性中心(位)的隔离作用大于Cl,同时LaOBr的比表面积较LaOCl的大,使得LaOBr上活性中心(位)分散得更好(与烷烃选择氧化反应的选择性有关^[33]),抑制了甲烷深度氧化,因而LaOBr表现出更高的 C_2 选择性.

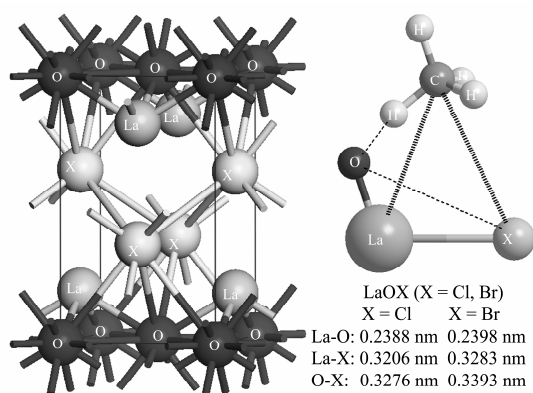


图4 LaOX晶体单胞结构及其表面上可能的甲烷吸附-活化模式示意图

Fig. 4. Diagram for the structure of unit cell of LaOX crystalline^[34,35] and the possible adsorption-activation mode of methane on the surface.

如图3所示,纳米催化剂LaOCl和LaOBr上甲烷转化率差别不大.这是由于对小粒径、形貌规整、有序的LaOX来说,尺度效应可能起主导作用.因此,活性中心(位)具有较低的配位数,或表面缺陷相对增多,且两纳米催化剂尺度几乎一致,Br与Cl间差异对活性中心(位)活性的影响下降,因而LaOCl和LaOBr上活性差别很小.另外LaOBr晶胞参数大于LaOCl,而Br的半径大于Cl,故LaOBr-n上活性中心(位)所受隔离程度和比表面积大于LaOCl,使得LaOBr-n上活性中心(位)分散程度更高,因而表现出更高的 C_2 选择性.

此外,由表2可见,产物CO/CO₂和C₂H₄/C₂H₆的比值随温度的变化趋势大体同步. LaOX-c上C₂H₄/C₂H₆值随温度升高而大致增大,而LaOX-n上

则在较低的温度(550或600℃)时达到较大. C₂H₄比例的增加应与偶联产物在表面停留时间的增加有关,当温度升高时, C₂H₆脱氢生成C₂H₄的几率增加,而LaOX表面具有相对较强的酸性^[36],从而导致LaOX-n上在较低温区反应时烯/烷比较高.

2.6 催化剂的稳定性

由于纳米粒子通常存在不稳定、易团聚的弱点,750℃以上OCM反应的空管实验表明有少量的气相反应贡献.因此,本文在适宜的反应温度(650℃)下,考察了LaOX-n催化剂的稳定性,结果示于图5.可以看出,LaOX-n上反应30h后,甲烷转化率、 C_2 选择性及 C_2 收率基本保持不变.

图6为OCM反应前后LaOX-n催化剂的XRD

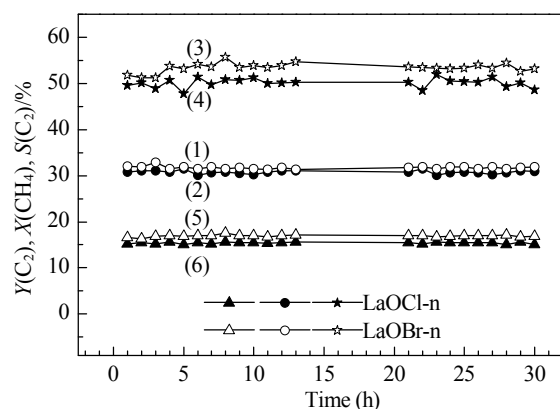


图5 甲烷氧化偶联反应LaOX-n催化剂寿命测试

Fig. 5. The life test of the nano LaOX catalysts in the oxidative coupling of methane. (1), (2) CH₄ conversion $X(CH_4)$; (3), (4) C₂ selectivity $S(C_2)$; (5), (6) C₂ yield $Y(C_2)$.

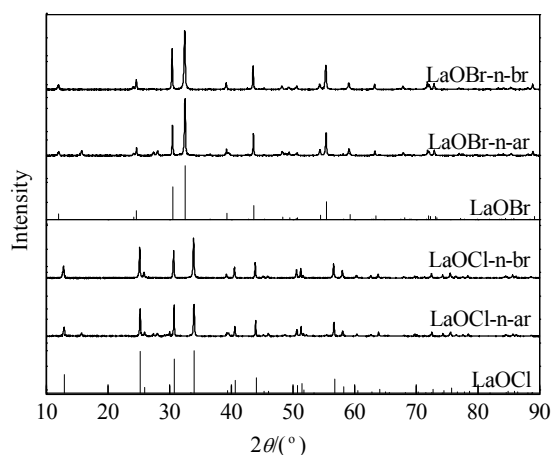


图6 OCM反应前后LaOX-n样品的XRD谱

Fig. 6. XRD patterns of LaOX-n before (br) and after (ar) OCM reaction for 30 h.

谱. 可以看出, 反应前后各衍射峰强度和位置几乎没有变化, 反应后 LaOCl 和 LaOBr 粒径由反应前的 47 nm 略升至 51 nm. 总体而言, 采用溶胶-凝胶法非水溶剂路线制备的 LaOX-n 催化剂具有较高的 OCM 反应稳定性.

3 结论

与常规尺度催化剂相比, 溶胶-凝胶非水溶剂路线合成的纳米 LaOX (X=Cl, Br) 催化剂尺度较小、比表面积较大、粒子分布均匀、形貌规整, 使得其表面活性中心 (晶格氧或表面氧物种) 具有较低配位数, 因而易于与反应物甲烷、气相氧作用而成键; 使反应物相对易于活化, 表现出较低的甲烷氧化反应起燃点和良好的低温活化甲烷的能力. 同时, 较小而均匀的粒径尺度和规整的形貌使其具有较大的比表面积, 低配位的表面活性中心可以得到有效的分散, 因而 OCM 反应的 C₂ 选择性显著提高. LaOBr 较 LaOCl 呈现出更好的催化 OCM 反应性能, 表明卤素的加入可以提高催化反应性能. 这与其加入而诱发的晶格氧或表面氧活化反应物甲烷的能力增强有关. Br 和 Cl 半径的差异会影响 LaOX 样品的分散性, 使 LaOBr 具有相对较高的 OCM 反应选择性和较强的抑制甲烷深度氧化的能力. LaOX-n 催化剂在 OCM 反应中表现出较高的稳定性, 表明卤素的加入可抑制纳米粒子的团聚.

参 考 文 献

- 1 Farsi A, Moradi A, Ghader S, Shadravan V. *Chin J Chem Phys*, 2011, **24**: 70
- 2 Fallah B, Falamaki C. *AIChE J*, 2010, **56**: 717
- 3 缪建文, 宋国华, 范以宁, 周静. 催化学报 (Miao J W, Song G H, Fan Y N, Zhou J. *Chin J Catal*), 2008, **29**: 1277
- 4 缪建文, 宋国华, 范以宁, 周静. 催化学报 (Miao J W, Song G H, Fan Y N, Zhou J. *Chin J Catal*), 2005, **26**: 533
- 5 朱雪峰, 杨维慎. 催化学报 (Zhu X F, Yang W Sh. *Chin J Catal*), 2009, **30**: 801
- 6 Ren S T, Qin S, Zhu J Q, Peng X X, Hu Ch W. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**: 2078
- 7 张军, 孙楠楠, 王峰, 彭伟才, 肖福魁, 魏伟, 孙予罕. 精细化工 (Zhang J, Sun N N, Wang F, Peng W C, Xiao F K, Wei W, Sun Y H. *Fine Chem*), 2010, **27**: 353
- 8 杨建, 丑凌军, 赵军, 宋焕玲, 张兵, 李树本. 分子催化 (Yang J, Chou L J, Zhao J, Song H L, Zhang B, Li Sh B. *J Mol Catal (China)*), 2009, **23**: 506
- 9 Farsi A, Ghader S, Moradi A, Mansouri S S, Shadravan V. *J Nat Gas Chem*, 2011, **20**: 325
- 10 Rane V H, Chaudhari S T, Choudhary V R. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 25
- 11 Gao Z M, Shi Y X. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 173
- 12 Sekine Y, Tanaka K, Matsukata M, Kikuchi E. *Energy Fuels*, 2009, **23**: 613
- 13 Gholipour Z, Malekzadeh A, Hatami R, Mortazavi Y, Khodadadi A. *J Nat Gas Chem*, 2010, **19**: 35
- 14 Zhang X H, Yi X D, Zhang J W, Xie Z X, Kang J Y, Zheng L S. *Inorg Chem*, 2010, **49**: 10244
- 15 侯思聪, 刘凌涛, 寇元. 物理化学学报 (Hou S C, Liu L T, Kou Y. *Acta Phys-Chim Sin*), 2006, **22**: 1040
- 16 Rane V H, Chaudhari S T, Choudhary V R. *J Chem Technol Biotechnol*, 2006, **81**: 208
- 17 Wang K X, Xu H F, Li W S, Au C T, Zhou X P. *Appl Catal A*, 2006, **304**: 168
- 18 Zhang Y J, Wang J H, Yin J, Zhao K F, Jin C Z, Huang Y Y, Jiang Z, Zhang T. *J Phys Chem C*, 2010, **114**: 16443
- 19 Sugiyama S, Matsumura Y, Moffat J B. *J Catal*, 1993, **139**: 338
- 20 Matsumura Y, Sugiyama S, Moffat J B. *ACS Symp Ser*, 1993, **523**: 326
- 21 Au C T, He H, Lai S Y, Ng C F. *J Catal*, 1996, **163**: 399
- 22 Au C T, He H, Lai S Y, Ng C F. *Appl Catal A*, 1997, **159**: 133
- 23 王丽华, 伊晓东, 翁维正, 万惠霖. 催化学报 (Wang L H, Yi X D, Weng W Zh, Wan H L. *Chin J Catal*), 2006, **27**: 653
- 24 龙瑞强. [博士学位论文]. 厦门: 厦门大学 (Long R Q. [PhD Dissertation]. Xiamen: Xiamen Univ), 1997
- 25 王丽华, 伊晓东, 翁维正, 万惠霖. 催化学报 (Wang L H, Yi X D, Weng W Zh, Wan H L. *Chin J Catal*), 2007, **28**: 789
- 26 Ahari J S, Ahmadi R, Mikami H, Inazu K, Zarrinpashne S, Suzuki S, Aika K I. *Catal Today*, 2009, **145**: 45
- 27 Halasz I, Liang J J, Fitzgerald G. *Catal Lett*, 2011, **141**: 948
- 28 Nicola P. *Chem Mater*, 2003, **7**: 196
- 29 Ba J, Rohlfing D F, Feldhoff A, Brezesinski T, Djerdj I, Wark M, Niederberger M. *Chem Mater*, 2006, **18**: 2848
- 30 Garnweitner G, Niederberger M. *J Am Ceram Soc*, 2006, **89**: 1801
- 31 Niederberger M. *Acc Chem Res*, 2007, **40**: 793
- 32 Greish A A, Glukhov L M, Finashina E D, Kustov L M, Sung J S, Choo K Y, Kim T H. *Mendeleev Commun*, 2010, **20**: 28
- 33 Grasselli R K. *Top Catal*, 2002, **21**: 79
- 34 Maslen E N, Strltsov V A, Streltsova N R, Ishizawa N. *Acta Crystallograph B*, 1996, **52**: 576
- 35 Sillen L G, Nylander A L. *Svensk Kemisk Tidskrift*, 1941, **53**: 367
- 36 Manoilova O V, Podkolzin S G, Tope B, Lercher J, Stangland E E, Goupil J M, Weckhuysen B M. *J Phys Chem B*, 2004, **108**: 15770